

UNIVERSITÉ DE NANCY - FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

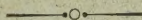
le Grade de Docteur de l'Université de Nancy

MENTION SCIENCES

PAR

M. F. BENOIT

Préparateur à l'Institut Chimique de Nancy

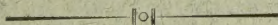


1^{re} Thèse : Contribution à l'Étude des sous-sels de baryum et de strontium

2^e Thèse : Proposition donnée par la Faculté

Soutenues le 8 novembre 1923 devant la Commission d'examen

Président	MM. GUNTZ
Examineurs	BOURION
	TRAVERS



NANCY

Société d'Impressions Typographiques

1923

UNIVERSITÉ DE NANCY - FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le Grade de Docteur de l'Université de Nancy

MENTION SCIENCES'

PAR

M. F. BENOIT

Préparateur à l'Institut Chimique de Nancy



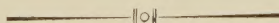
1^{re} Thèse : Contribution à l'Étude des sous-sels de baryum et de strontium

2^e Thèse : Proposition donnée par la Faculté

Soutenues le 8 novembre 1923 devant la Commission d'examen



Président	MM. GUNTZ
Examineurs	{ BOURION
	{ TRAVERS



NANCY

Société d'Impressions Typographiques

1923

Université de Nancy = Faculté des Sciences

Doyen: M. PETIT

Assesseur: M. GAIN

Professeurs honoraires: MM. HALLER, BLONDLOT,
CARTAN, BLAISE, LE MONNIER, THOULET,
MULLER.

Chargé de cours honoraire: M. MILLOT

Professeurs:

MM. PETIT	Chimie agricole.
VOGT	Mathématiques appliquées.
GUNTZ	Chimie minérale.
CUÉNOT.....	Zoologie.
N.	Chimie.
GAIN	Botanique.
GUTTON	Physique.
GUYOT	Chimie tinctoriale (en congé).
HUSSON	Mécanique rationnelle.
MAUDUIT	Electrotechnique.
N.	Géologie.
LEAU	Calcul différentiel et intégral.
BOURION	Chimie physique et Electro- chimie.
DARMOIS (E.).....	Physique.
VAVON	Chimie organique.
TRAVERS	Chimie industrielle.
N.	Minéralogie.
DARMOIS (G.).....	Analyse supérieure.
BOUIN	Zoologie appliquée.
CROZE	Physique.
GRUMBACH	Physique.

Chargé de Cours:

MM. COURTOT	Chimie appliquée à la teinture.
LONGCHAMBON ...	Minéralogie.
JOLY	Géologie.

Maître de Conférences:

MM. MOREAU	Botanique.
MENTRÉ	Mécanique appliquée.

Secrétaire: M. BERTRAND



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MA MÈRE

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

A mon Maître

M. A. GUNTZ

Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy

Hommage respectueux.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'Étude
des
Sous-Sels de Baryum et de Strontium

INTRODUCTION

L'étude des sous-sels des métaux alcalino-terreux a fait seulement l'objet d'un petit nombre de mémoires. Dans les travaux déjà publiés on a toujours utilisé comme métal réagissant sur un chlorure, bromure ou iodure, soit le calcium qui, du fait de sa préparation industrielle, constitue une matière première abondante, soit, comme l'a fait M. Guntz, le sodium pour obtenir des sous sels doubles de formule BaX , NaX .

Le sous-iodure de calcium a été obtenu par Moissan (1) dans l'action du calcium sur son iodure et dans l'électrolyse de l'iodure de calcium fondu.

Borchers et Stockem (2), dans leur note sur la préparation du calcium par électrolyse du chlorure de calcium fondu, signalent l'obtention de cristaux rouges, auxquels ils ont attribué la formule $CaCl$.

En 1905, Bassett (3) n'ayant pu préparer les sous-sels de calcium dans diverses conditions a émis l'hypothèse que ces composés étaient sans doute formés d'un mélange de chlorure d'hydrure et d'oxyde de calcium.

Enfin, en 1909, Lothar Wöhler et Rodewald (4) ont cru isoler les sous-sels purs de calcium en chauffant longtemps ce métal, notamment avec son chlorure et son fluorure et en trempant le produit de la réaction. Nous reviendrons sur ces expériences dans la quatrième partie de notre mémoire.

On ne trouve, dans la littérature chimique, aucune mention

des sous-sels de strontium. Ce métal est d'ailleurs difficile à obtenir par électrolyse; Mathiessen (5) n'en a obtenu que quelques globules en électrolysant du chlorure fondu additionné d'un peu de AmCl. Borchers et Stockem (6) prétendent avoir préparé des globules fondus de strontium de 10 $\frac{m}{m}$ de diamètre ayant l'aspect du plomb, mais, d'après von Lengyel (7), cette électrolyse ne réussit que rarement. Il est probable que le métal ne peut se séparer de son chlorure fondu que dans des limites très étroites de température et de densité de courant, ce qui explique les divergences entre les résultats des différents expérimentateurs. En dehors de ces limites, il y a sans doute formation de sous-sels.

Par contre, dans l'action du sodium en excès sur les chlorure bromure, iodure et fluorure de baryum, M. Guntz a obtenu et étudié les sous-sels doubles de formule BaX, NaX.

L'obtention facile du baryum et du strontium, nous a permis d'étudier l'action de ces métaux sur quelques-unes de leurs combinaisons.

La préparation des corps employés constitue la première partie de ce travail.

Dans la seconde, j'ai étudié la préparation des sous-sels de baryum et de strontium.

La troisième partie comprend les déterminations calorimétriques faites sur les sous-chlorures et sous-oxydes de baryum et de strontium.

Dans une quatrième partie, j'exposerai les procédés employés pour augmenter la proportion de sous-sel dans les produits obtenus et la curieuse action catalytique du cuivre et de l'argent sur leur formation.

Le cinquième chapitre, enfin, relate les tentatives faites pour obtenir ces métaux par électrolyse de leurs chlorures.

Ce travail a été exécuté au laboratoire de chimie minérale de l'Institut chimique de Nancy, sous la direction de M. Guntz; je le prie de recevoir ici l'expression de ma reconnaissance pour les conseils bienveillants qu'il m'a donnés au cours de ces travaux.

BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION

- 1 Moissan Annales de Phys. et Chimie (7), t. 18, p. 306, 1899.
 - 2 Zeitsch. f. Electroch. (8), 757, 1902.
 - 3 Bassett, Thèse de l'Université de Nancy, 1905.
 - 4 Zeitschr. f. anorg. Ch., t. 61, p. 54, 1909.
 - 5 Chemic. Soc. Quart. J. (8), 107, 1855.
 - 6 Zeitschr. f. Electroch. (3), 759, 1902.
 - 7 Math. Naturw. Ber. Ungarn (14), 180, 1898.
 - 8 Limb, C. R., 112, 1434, 1891.
 - 9 Math. Math. Naturw. Ber. Ungarn (14), 180, 1898.
 - 10 Lorenz et Clarke, Zeitschr. f. Elektroch. (9), 271, 1903.
 - 11 Guntz, Bull. Soc. Ch. (3), 29, 483, 1903.
-

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION
DES MATIÈRES PREMIÈRES

I. - SELS DE BARYUM

1° *Chlorure de baryum*. — On le prépare par déshydratation à 150° de $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ du commerce.

Dans la plupart des cas, nous avons employé directement la poudre anhydre ainsi obtenue; nous avons utilisé également le sel fondu en capsule de platine.

ANALYSE

	Trouvé	Calculé
Ba %	66.08	65.95
Cl %	34.00	34.05

Dans toutes nos analyses, nous avons dosé le baryum à l'état de BaSO_4 . L'halogène a été dosé par la méthode Charpentier, c'est-à-dire action de AgNO_3 titré en excès et retour à KSCN titré, en présence de sulfate ferrique comme indicateur.

2° *Bromure de baryum*. — La déshydratation de $\text{BaBr}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ commercial à 180°, puis chauffage à 350° en creuset fermé donne le sel pur et exempt de toute alcalinité

ANALYSE

	Trouvé	Calculé
Ba %	46.9	46.2
Br %	53.24	53.8

3° *Iodure de baryum*. — On est parti d'un produit commercial contenant 85 % de BaI^2 , le reste étant formé de BaO , Ba(OH)^2 , CO^2Ba et aussi d'un peu d'eau. On transforme en BaI^2 pur et anhydre ce mélange en le chauffant dans un courant de HI obtenu en faisant passer de l'hydrogène sec chargé de vapeurs d'iode dans un tube de porcelaine chauffé à 600° et dans lequel on a mis l'iodure impur dans des nacelles de porcelaine non vernissée; on termine la purification en élevant la température à 750° pendant une demi-heure. L'iodure semi-fondu se détache très bien de la nacelle; il se présente sous la forme d'une masse blanc-jaunâtre très avide d'humidité. L'analyse a donné les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé
Ba %	34.6	35.05
I %	65.2	64.95

4° *Fluorure de baryum*. — Nous sommes partis d'un fluorure sensiblement pur et dont l'analyse par transformation en sulfate nous a donné :

Ba %	78.58	Calculé :	78.33
------	-------	-----------	-------

5° *Oxyde de baryum*. — Nous avons rejeté la baryte anhydre du commerce, dont un échantillon nous a donné l'analyse suivante :

BaO	74.7
BaCO^2	7.85
Ba(OH)^2	12.45
SiO^2	4.7

Les méthodes de préparation indiquées dans la littérature chimique, ou bien ne permettent que d'opérer sur des quantités trop faibles [dissociation de Ba(OH)^2] ou bien néces-

sitent des températures trop élevées (dissociation du carbonate).

La baryte dont nous nous sommes servis était obtenue par l'action de la chaleur et du vide sur le bioxyde de baryum commercial. On part de BaO^3 titrant 93.5 % de bioxyde, le reste étant formé d'un peu de BaO et de Ba(OH)^2 ainsi que d'une trace de BaCO^3 . Ce mélange est placé dans un tube en terre et on met à chaque extrémité un tampon d'amiante. Le tube en terre est lui-même placé à l'intérieur d'un tube de porcelaine chauffé électriquement et à l'intérieur duquel on fait le vide. Il faut chauffer lentement jusque vers 750 à 800° pour éviter les projections de bioxyde par la vapeur d'eau, puis par l'oxygène dégagé.

On élève ensuite la température jusqu'à 1.000° et on l'y maintient jusqu'à cessation du dégagement gazeux, ce qui dure environ deux heures; on laisse refroidir le tube en faisant toujours le vide.

On obtient par ce procédé une baryte parfaitement anhydre, bien compacte et très pure; on arrive à en préparer 900 gr. dans une opération.

La baryte préparée par dissociation du bioxyde est complètement soluble dans l'eau et dans HCl étendu; elle est exempte de BaO^3 sauf aux extrémités du tube, moins chauffées; on doit rejeter ces parties, qui peuvent contenir jusqu'à 20 % de bioxyde. Le dosage alcalimétrique et celui de Ba à l'état de BaSO^4 nous ont donné une teneur moyenne de 99.6 % de BaO .

6° *Sulfures de baryum et de strontium.* — Les sulfures de baryum et de strontium ont été préparés par la méthode de Sabatier (Annales 1881 (5) t. 22, p. 9) en faisant agir sur le

carbonate correspondant, d'abord H^2S au rouge, puis l'hydrogène, qui ramène les polysulfures formés à l'état de sulfures.

Les différents essais que nous avons tenté pour obtenir les monosulfures tout à fait purs, nous ont amené à modifier légèrement cette méthode. Nous opérons sur 30 à 40 grammes de carbonate; avec cette quantité, il est nécessaire de faire passer le courant H^2S pendant environ quatre heures, puis l'hydrogène pendant une heure et demie à la température de $1,050^{\circ}$; on laisse refroidir dans un courant d'hydrogène.

On obtient ainsi des sulfures blancs ou légèrement gris, rigoureusement exempts de carbonate, sulfate ou polysulfure.

Les analyses ci-dessous montrent d'ailleurs la pureté du produit; Ba y a été dosé à l'état de $BaSO^4$, Sr à l'état de $SrCO^3$; le soufre, en mettant le sulfure en présence de As^3O^3 titré, en excès, puis ajoutant HCl dilué; H^2S formé précipite quantitativement du sulfure d'arsenic si l'on opère en solution suffisamment diluée; on filtre et l'on titre As^3O^3 en excès par l'iode en présence de bicarbonate de soude

ANALYSE DE BaS

	Trouvé	Calculé
Ba %	80.80	81.11
S %	18.73	18.89

ANALYSE DE SrS

	Trouvé	Calculé
Sr %	73.67	73.23
S %	26.42	26.76

II. - SELS DE STRONTIUM

1° *Chlorure de strontium*. — On dissout la strontiane hydratée pure et cristallisée dans HCl 1/1; on concentre la solution après filtration puis on précipite SrCl_2 , 2 H_2O en y faisant passer un courant de HCl . Le sel à 2 H_2O est séché à l'étuve puis chauffé jusqu'à 350° dans un courant d'hydrogène; le sel ainsi obtenu ne présente pas de réaction alcaline.

L'analyse a donné :

	Trouvé	Calculé
Sr %	44.3	44.8
Cl %	55.5	55.2

2° *Bromure de strontium*. — Nous sommes partis de SrBr^2 hydraté du commerce; chauffé à l'étuve à 150° , ce sel contient encore de l'eau de cristallisation au bout de deux jours de chauffage; si on élève la température, il devient assez fortement alcalin. Pour l'obtenir pur, nous l'avons chauffé à 600° dans un courant de gaz bromhydrique sec, obtenu en faisant barbotter un courant de H_2S dans du brome liquide; la petite quantité de brome entraînée est arrêtée dans un tube en U contenant de la naphthaline.

Le produit obtenu a donné à l'analyse les chiffres suivants :

	Trouvé	Calculé
Sr %	35.22	35.4
Br %	64.6	64.6

Pour les sels de strontium, le dosage du métal est fait

dans tous les cas par précipitation en SrCO_3 et calcination modérée du précipité en présence d'un peu de carbonate d'ammoniaque.

3° *Iodure de strontium*. — Nous sommes partis d'iodure hydraté à 6 H_2O commercial qui, séché à l'étuve à 150° , jusqu'au départ total de l'eau, a donné un produit absolument blanc. Le corps obtenu est un mélange de SrI_2 , $\text{Sr}(\text{OH})_2$ et SrCO_3 ; en le fondant à 600° , dans un courant de HI sec comme l'iodure de baryum, on prépare l'iodure de strontium anhydre sous la forme d'un corps légèrement jaunâtre.

ANALYSE

	Trouvé	Calculé
Sr %	26.05	26.65
I %	74.1	74.35

4° *Fluorure de strontium*. — Nous l'avons préparé par double décomposition entre HF et $(\text{NO}_3)_2\text{Sr}$. L'acide fluorhydrique contenant une assez forte proportion d'acide fluosilicique, nous en avons séparé la majeure partie, en prenant 30 c. c. d'acide à 40 %, y ajoutant son volume d'alcool à 50 % puis 4 à 5 gr. de KCl pur; on laisse reposer pendant quelques heures et l'on voit se former un précipité de SiF_6K_2 ; on filtre sur filtre dur et entonnoir en ébonite et l'on utilise HF ainsi obtenu pour précipiter la solution concentrée de $(\text{NO}_3)_2\text{Sr}$. La précipitation se fait dans un vase en platine de 600 c. c.; on laisse reposer quelques heures, essore, lave à l'eau bouillante, sèche, calcine fortement, ce qui décompose les traces de fluosilicate qui auraient pu se former.

Une recherche qualitative de fluosilicate dans le produit

obtenu a été négative; la détermination de Sr % a été faite par transformation du fluorure en sulfate.

Sr %	Trouvé	Calculé
	70.04	69.82

5° *Oxyde de strontium*. — On peut préparer la strontiane à partir de SrO , 9 H^2O obtenu lui-même en faisant cristalliser, à l'abri de l'air, la solution saturée à chaud. Cet hydrate précipite en petites paillettes que l'on recueille rapidement pour éviter la carbonatation. On dessèche ensuite progressivement, comme l'indique M. de Forcrand (C. R., t. 147, p. 165). Cette méthode est assez longue; en enlevant la dernière molécule d'eau, le produit fond et déborde de la nacelle, ce qui provoque le plus souvent la rupture du tube. Il faut chauffer très longtemps pour déshydrater complètement $\text{Sr}(\text{OH}^2)$, et, quelles que soient les précautions prises, la strontiane obtenue est toujours légèrement carbonatée (jusqu'à 2 et 3 % de SrCO^3).

Dans ces conditions, il nous a semblé préférable de chauffer du carbonate pur, obtenu par double décomposition entre CO^3K^3 et $\text{Sr}(\text{NO}^3)^3$ dans un courant d'hydrogène pur et sec vers 1.350-1.400°. On opère dans une nacelle en nickel placée dans un tube de porcelaine Bayeux, qui résiste facilement à cette température. On regarde de temps en temps si l'hydrogène sortant contient encore CO^2 en le faisant barboter dans de l'eau de baryte; trois heures suffisent à 1.375° pour dissocier 50 gr. de carbonate.

La strontiane ainsi obtenue est très blanche et très pure, rigoureusement exempte de carbonate. On y a dosé l'alcalinité et le strontium en SrSO^4 . Les deux résultats sont concordants et donnent une teneur moyenne de 99.56 % de SrO .

PRÉPARATION DES MÉTAUX

La facile préparation de ces deux métaux nous a permis d'entreprendre l'étude de leurs sous-sels.

Nous sommes arrivés en augmentant les proportions du tube de fer où se produit la réaction à préparer jusqu'à 50 grammes de baryum ou 30 grammes de strontium dans une opération qui dure environ une journée, dont un chauffage de quatre à cinq heures à 1.300° . On ne peut dépasser une certaine limite, car si les tubes de porcelaine Bayeux vernissés intérieurement, de 35 m/m de diamètre intérieur résistent encore au vide à 1.350° et même accidentellement à 1.400° , on ne peut, avec la dimension supérieure (50 m/m de diamètre), dépasser 1.300° , température au-dessus de laquelle le tube s'aplatit. Or, à cette température, la tension de dissociation du sous-oxyde formé est assez faible; on a donc intérêt à utiliser un appareil plus petit et à marcher plus haut.

Dans la pratique, nous utilisons des tubes de fer de 30 m/m de diamètre extérieur, 1 m/m 5 d'épaisseur et 20 cm de longueur. On place l'extrémité du tube froid à 2 cm 5 de l'ouverture, ce tube laboratoire qui est rempli d'un mélange de 120 gr. de baryte anhydre et pure et de 18 gr. d'aluminium en petits grains, pur et notamment exempt de zinc; dans la préparation du strontium, on emploie 100 gr. de strontiane du commerce, dont la pureté est suffisante et 20 gr. d'aluminium. Le schéma de l'appareil a d'ailleurs été donné par M. Guntz (Annales de Physique et Chimie, 1907, t. 10, p. 439).

On chauffe le tube avec un four à baguettes de carborundum à $1.300-1.340^{\circ}$ pendant 5 heures; on obtient ainsi 50 gr. de baryum ou 30 gr. de strontium. Ces gros fragments sont toujours demi-fondus à leur extrémité, malgré la réfrigération énergique du tube froid.

Si l'on veut obtenir un métal pur et bien cristallisé, se fragmentant facilement, il est nécessaire de le redistiller dans un petit tube de fer (diamètre: $22 \frac{m}{m}$, longueur: $12 \frac{c}{m}$); on chauffe pendant une heure et demie à 1.050° pour une dizaine de grammes.

Dans la plupart des cas, nous avons utilisé le métal obtenu tel quel, sa pureté étant grandement suffisante et dépassant toujours 98.5 %, celle du métal redistillé étant supérieure ou égale à 99.5 %.

Nous avons quelquefois remplacé, dans la préparation de ces métaux, l'aluminium par le silicium, introduit sous forme de ferro à 90 %, nous avons obtenu, par ce procédé, notamment un échantillon de baryum titrant 97.8 de métal, mais qui contenait probablement une assez forte proportion de siliciure.

DEUXIÈME PARTIE

PRÉPARATION DES SOUS-SELS

PRÉPARATION DES SOUS-SELS

Nous avons chauffé le métal en présence de son chlorure, dans une atmosphère de gaz inerte, pour en éviter la volatilisation.

Le gaz employé était nécessairement l'argon, tous les autres, sauf l'hélium et les gaz rares, étant absorbés par les métaux alcalino-terreux chauffés. L'argon employé a été préparé à partir du produit industriel contenant environ 10 % d'azote et qui est vendu en bouteilles par la Compagnie de l'Air Liquide, purifié en le faisant traverser deux tubes en porcelaine chauffés vers 900° contenant un mélange de magnésium en poudre et de calcium en tournure.

Le gaz ainsi obtenu est conservé dans un gazomètre pouvant en contenir une quarantaine de litres; il est sensiblement pur, car, dans tous les produits que nous avons préparé, nous n'avons trouvé que des traces d'azoture.

Dans nos expériences, nous avons utilisé le chauffage électrique du four à baguettes de carborundum; cet appareil se chauffe et se refroidit très rapidement, ce qui abrège notablement la durée des opérations. Nous avons remarqué que, dans ces fours, les baguettes de carborundum, après un chauffage prolongé, augmentent de résistance; un chauffage de 20 heures à 1.350°-1.375° par exemple fait passer la résistance d'une baguette de 25 à 40 ohms. Nous avons attribué ce fait à ce que les baguettes contiennent un excès de carbone, qui brûle par suite du chauffage prolongé, en laissant le car-

bure de silicium, dont la résistance spécifique est plus grande.

La réaction se fait dans un tube de porcelaine fermé à un bout et relié par son extrémité ouverte à un robinet à trois voies conduisant à la trompe à mercure et au réservoir d'argon, constitué par un flacon de quatre litres environ; sur ce dernier, sont soudés trois tubes, allant, l'un à un manomètre, l'autre au tube laboratoire par l'intermédiaire d'un tube desséchant contenant P^2O^5 , l'autre à un appareil permettant de récupérer la plus grande partie de l'argon utilisé dans chaque opération, en l'aspirant du tube de porcelaine et le renvoyant au réservoir. On perd environ 15 c. c. d'argon par opération.

Le métal et le sel dont on veut obtenir le sous-sel sont chauffés dans une nacelle en fer, tous les autres métaux, argent, platine ou nickel étant plus ou moins fortement attaqués par le baryum ou le strontium fondu.

On chauffe en général vers 1.000° , où l'on maintient la température une demi-heure, la pression de l'argon dans l'appareil étant de 60 à 70 %_m de mercure; pour les iodures, la température de 900° est suffisante. Pour les fluorures, les oxydes et les sulfures, nous avons chauffé entre 1.100 et 1.150° pendant une heure.

Même à cette température, la volatilisation du métal est négligeable avec une pression de 60 %_m de mercure. Toutefois nous avons remarqué, pour le strontium, une tendance beaucoup plus grande à se volatiliser.

Les mélanges de métal et de sel ont été faits en ajoutant en général 10 % de métal de plus que la quantité théorique nécessaire à la préparation du sous-sel.

Tous les produits obtenus étaient fondus et d'apparence homogène; observés au microscope on n'y voit point de métal

libre; l'excès de métal reste adhérent au fond de la nacelle par suite de sa plus grande densité. On détache la masse fondue en tapant à coups de marteau sur le fond de la nacelle renversée; le sous-sel se détache facilement et le métal reste adhérent.

Ces produits ont sensiblement tous le même aspect; ils sont brun foncé; quelques-uns, et notamment les composés du baryum, sont violets lorsqu'ils sont pulvérisés. Aucun ne présente le phénomène de la phosphorescence ou de la fluorescence.

Ils sont tous décomposés par l'eau et par les acides étendus en donnant de l'hydrogène, la base et le sel correspondant suivant la réaction:



L'analyse en est faite en faisant les quatre déterminations suivantes:

- 1° Essai au nitromètre pour mesurer l'hydrogène dégagé;
- 2° Dosage de l'alcalinité;
- 3° Dosage de l'halogène (méthode argentimétrique);
- 4° Dosage du métal (en BaSO^4 ou en SrCO^3).

a) Préparation des Sous-sels de Baryum

1° *Action du baryum sur son fluorure.* — Poids de baryum: 2 gr. 97; Poids de fluorure: 4 gr. 50.

On chauffe une demi-heure à 1.150°; le baryum sous la pression de 60 %_m de mercure ne se volatilise sensiblement pas à cette température.

Le produit obtenu est identique au mélange de chlorure

et de sous-chlorure; il est fondu malgré le haut point de fusion de BaF^2 (1.280°). Il est décomposé par l'eau et les acides étendus avec dégagement d'hydrogène et précipitation de BaF^2 blanc.

1° Essai au nitromètre: BaF %, 42.3.

2° Alcalinité: BaF %, 45.0.

3° La pesée de BaF^2 précipité par l'action de HCl très étendu donne 44.72 % de BaF .

Moyenne: 44.0.

2° *Action du baryum sur son chlorure.* — Poids de baryum: 4 gr. 48; poids de chlorure: 6 gr. 60.

On chauffe rapidement à 1.050° , où l'on reste 15 minutes
Pression dans l'appareil: 50 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$ de mercure.

Produit fondu homogène brun; excès de baryum adhérent au fond de la nacelle.

ANALYSE

Essai au nitromètre:

BaCl % 57.9

Alcalinité: BaCl % 56.8

Ba % 73.21

Cl % 26.53

teneurs qui correspondent à 55.4 % de BaCl .

Moyenne: 56.7 %.

Plusieurs essais, recommencés sur BaCl^2 et Ba en faisant varier la température et la durée de chauffage, nous ont donné des résultats sensiblement identiques, soit une teneur en sous-sel variant de 55.0 à 61.3 %. Nous avons élevé la température jusqu'à 1.150° et prolongé les expériences pendant deux heures et demie.

Dans d'autres essais, nous avons augmenté la quantité de baryum (jusqu'à deux fois la quantité théorique) sans arriver à dépasser ces limites.

Dans toutes les expériences suivantes, nous avons fait deux essais; dans tous les cas, même en faisant varier les proportions de métal et de sel en présence, nous avons obtenu des résultats sensiblement identiques.

Nous avons pensé que l'équilibre atteint était toujours le même, parce que nous opérions toujours avec une vitesse de refroidissement constante. Nous verrons, dans la quatrième partie, que, même en trempant les produits, on n'augmente pas la teneur en sous-sel.

On pouvait supposer que la présence d'un chlorure alcalin stabiliserait le sous-sel et qu'en remplaçant BaCl^2 par BaCl^2 2 KCl on aurait la réaction :



donnant des sous-sels doubles de formule analogue à ceux préparés par M. Guntz (Bull. Soc. Ch., 29, 1903, p. 490, et C. R., 136, 1903, p. 749) en faisant agir les sels de baryum sur le sodium en excès dans des creusets de fer fermés suivant la réaction :



En faisant réagir $\text{BaCl}^2, 2 \text{KCl}$ sur Ba vers 800-850° sous 60 %_m de mercure (atmosphère d'argon) pendant trente minutes, nous avons constaté qu'il y avait simplement déplacement du potassium, plus volatil, par le baryum. Cette réaction est d'ailleurs celle qui a été utilisée par M. Hackspill dans la préparation des métaux alcalins, mais en prenant, au lieu de baryum, le calcium, métal industriel. Comme nous avons mis un excès de baryum, il restait dans la nacelle du chlorure de

baryum, mélangée d'un peu de sous-sel, BaCl ; le potassium s'était condensé sur les parties froides du tube.

3° *Action du baryum sur son bromure*: Poids de baryum, 2 gr. 77; poids de bromure, 5 gr. 6.

On chauffe 25 minutes à 1.000° ; pression de l'argon: 60 %_m de mercure.

Produit brun fondu homogène; excès de baryum.

ANALYSE

1° Essai au nitromètre: BaBr %: 66.4.

2° Alcalinité: BaBr %: 68.1.

3° Dosage des éléments: Ba %, 57.28; Br %, 42.4, d'où BaBr %: 66.9.

Moyenne: 67.1 %.

4° *Action du baryum sur son iodure*. — Poids de baryum: 2 gr. 92; Poids d'iodure: 8 gr.

On chauffe à 1.000° pendant 10 minutes; pression de l'argon, 55 %_m de mercure.

Produit fondu marron homogène, très déliquescent, à cause de l'iode en excès.

ANALYSE

1° Essai au nitromètre: BaI %, 69.5.

2° Alcalinité: BaI %, 72.5.

3° Dosage des éléments: Ba %, 47.75; I %, 52.5, d'où BaI %, 73.4.

Moyenne: 71.8 % de BaI .

Conclusions relatives à l'action du baryum sur ses combinaisons halogénées.

D'après ces expériences et ces analyses, on voit qu'il y a une décroissance très nette de la teneur en sous-sel de l'iodure

au fluorure, puisque elle passe de 71.8 % à 44.0 %. On voit donc déjà l'importance du poids atomique dans la formation de ces sous-sels, tout au moins lorsqu'on compare entre eux les termes d'une même famille, ici celle des halogènes.

L'étude de l'action du strontium sur ses halogènes va nous en donner une nouvelle confirmation.

b) Préparation des sous-sels de Strontium

1° *Action du strontium sur son fluorure.* — Poids de strontium: 2 gr. 87; Poids de fluorure: 5 gr. 30.

On chauffe à 1.150° pendant 45 minutes; pression de l'argon, 60 %_m de mercure.

Le produit est semi-fondu, mais ne présente dans sa cassure, à l'œil nu et au microscope, aucune parcelle de strontium libre. Il reste du strontium métal dans la nacelle, mais une assez forte proportion s'est déjà volatilisée et condensée sur les parties froides du tube.

Le produit ne s'attaque que très lentement par l'eau et les acides étendus; l'attaque s'accélère fortement par pulvérisation.

ANALYSE

1° Essai au nitromètre: SrF %, 16.6.

2° Alcalinité: SrF %, 18.5.

Après attaque par l'eau très légèrement acidulée et pesée du fluorure précipité, on déduit de ce poids une teneur en SrF de 17.4%.

Moyenne: 17,5 %.

2° *Action du strontium sur son chlorure.* — Poids du strontium: 3 gr. 19; Poids de chlorure: 5 gr. 75.

On chauffe 30 minutes à 1.000° ; pression de l'argon, 50 %_m de mercure.

On obtient un produit fondu brun, qui se détache facilement de la nacelle ; une grande quantité de strontium n'a pas réagi ; le produit s'attaque rapidement par l'eau et les acides étendus.

ANALYSE

1° Nitromètre : SrCl %, 20.0.

2° Alcalinité : SrCl %, 22.3.

3° Dosage des éléments : Sr %, 58.31 ; Cl %, 41.32, d'où SrCl : 21.8.

Moyenne : 21.35 %.

3° *Action du strontium sur son bromure.* — Poids de strontium : 1 gr. 9 ; Poids de bromure : 4 gr. 95.

On chauffe 15 minutes à 950° ; pression de l'argon, 65 %_m. Une forte proportion de métal fondu reste inaltérée ; le sous-sel brun se détache facilement de la nacelle.

ANALYSE

1° Essai au nitromètre : SrBr %, 32.6.

2° Alcalinité : SrBr %, 30.6.

3° Dosage des éléments : Sr %, 40.73 ; Br %, 59.1. d'où SrBr % : 32.55.

Moyenne : 31.9 %.

4° *Action du strontium sur son iodure.* — Poids de strontium : 3 gr. 6 ; Poids d'iodure : 10 gr. 7.

On chauffe trente minutes à 900° ; pression de l'argon, 65 %_m. On constate encore qu'une forte proportion de métal n'a pas réagi et forme une plage brillante au milieu du sel

et du sous-sel fondus; le sous-sel se détache très bien, tandis que le métal reste adhérent à la nacelle. Produit brun foncé très altérable à l'air humide, à cause de l'hygroscopicité de SrI^2 ; il se dissout instantanément dans l'eau en donnant de la strontiane et un dégagement d'hydrogène.

ANALYSE

1° Essai au nitromètre: SrI %, 34.5.

2° Alcalinité: SrI %, 36.2.

3° Dosage de éléments: Sr %, 31.17; I %, 69.08,
soit SrI % : 34.8.

Moyenne: 35.15.

Conclusions relatives à l'action du strontium sur ses combinaisons halogénées.

On voit ici, comme pour le baryum, que la proportion de sous-sel formé croît lorsque le poids atomique de l'élément croît, puisque l'on passe de 17.5 % de SrF à 35.15 % de SrI , c'est-à-dire environ le double; le rapport de croissance est beaucoup plus élevé que pour le baryum, mais la différence des % des sous-sels formés entre le fluorure et l'iodure est sensiblement la même pour les deux métaux.

On peut remarquer en outre la faible différence existant entre les sous-bromure et sous-iodure: cette analogie sera encore mise en évidence au chapitre 4 (catalyse par le cuivre et par l'argent).

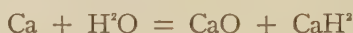
Remarques générales sur les corps ainsi obtenus

On peut se demander si les corps ainsi préparés sont réellement des sous-sels. On peut supposer d'abord que les sous-

sels ne sont que des solutions solides, mais comme nous le verrons au chapitre des déterminations calorimétriques, l'action de un atome gramme de Ba réagissant sur une molécule de BaCl^2 dégage plus de 16 calories; cela fait rejeter cette hypothèse, car il est admis qu'en général les solutions solides sont formées avec un faible dégagement de chaleur.

Une autre supposition a été émise par Bassett (Thèses de l'Université de Nancy, 1905); en étudiant l'action du calcium sur son chlorure et sur son iodure, il a obtenu des corps fondus bruns, analogues aux sous-sels de baryum et de strontium.

Des analyses (notamment l'essai au nitromètre et le dosage du calcium) et des détermination calorimétriques l'ont amené à penser que les produits ainsi obtenus étaient formés d'un mélange de CaCl^2 , de CaO et de CaH^2 , d'après la réaction:



l'eau provenant de ce que les sels de calcium et surtout l'iodure sont très hygroscopiques.

Nous avons repris les expériences de Bassett, relatives à l'action du calcium sur son chlorure et sur son iodure; elles nous ont donné des résultats identiques aux siens; quand on opère avec des sels imparfaitement desséchés, on obtient toujours de l'hydrure et de la chaux; mais des essais tentés avec des sels séchés avec de nombreuses précautions et exempts de toute alcalinité, montrent que le calcium ne donne que de petites quantités de sous-sel.

Ainsi, l'action du calcium sur son chlorure pendant une demi-heure à 1.000° ne nous a donné que 7.5 % de sous-chlorure; avec l'iodure dans les mêmes conditions, on atteint 12 %.

La question de savoir si l'on a affaire à un mélange d'hydrure et d'oxyde, ou si l'on est vraiment en présence d'un sous-sel, ne peut être résolue par les méthodes analytiques ordinaires, puisque, ni le dosage de l'alcalinité, ni la mesure de l'hydrogène dégagé au nitromètre, ni le dosage du métal et de l'halogène ne permettent une certitude.

En effet, soit d'une part le mélange CaO , CaH^2 , CaCl^2 et d'autre part $\text{CaCl} + \text{CaCl}^2$.

Admettons que nous ayons au nitromètre un dégagement d'hydrogène correspondant à 10 % de sous-sel, c'est-à-dire que 1 gr. de ce produit dégagera 14 c. c. 7 d'hydrogène sec à 0° et sous 760 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$.

Si l'on a affaire au mélange $\text{CaCl}^2 + \text{CaO} + \text{CaH}^2$, ces deux derniers en quantité équimoléculaire, ce dégagement correspondra à 1,38 % d'hydrure, c'est-à-dire à 1,84 % de chaux.

On peut donc avoir, d'une part, le mélange CaCl^2 : 90 %, CaCl 10 % ou CaCl^2 96.78 %, CaH^2 1.38 %, CaO 1.84 %.

Calculons, dans les deux hypothèses, la teneur en chlore, celle en calcium et l'alcalinité du produit.

Dans le premier cas, on a :

Ca % 37.69	Cl % 62.31
------------	------------

Dans le deuxième cas :

Ca % 37.44	Cl % 61.93
------------	------------

Quant à l'alcalinité, si on l'exprime en c. c. de HCl N/5 pour 1 gr. de produit, on a dans le premier cas, 6,62 c. c. et dans le second 6,66 c. c.

On voit donc qu'on ne peut tirer aucune conclusion et cela d'autant moins qu'on peut très bien, en partant d'un sel

imparfaitement desséché, avoir du sous-sel à côté d'un mélange d'hydrure et d'oxyde.

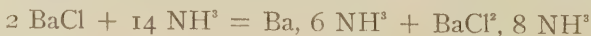
Bassett a essayé de résoudre le problème par des déterminations calorimétriques, qui ont donné des conclusions favorables au deuxième cas, c'est-à-dire au mélange hydrure + oxyde. Or, comme on ignore la chaleur de formation du sous-sel, le doute peut subsister. En admettant les chiffres de Bassett et en faisant le calcul, en prenant une chaleur de dissolution de CaCl dans HCl étendu à peu près équivalente à celle des sous-sels de baryum et de strontium, on trouve aussi des écarts très faibles ne permettant pas de conclure en faveur de l'une ou de l'autre hypothèse.

Pour tourner la difficulté, nous avons pensé à essayer l'action de NH^3 liquide sur les sous-sels de baryum et de strontium finement pulvérisés; dans le cas d'hydrure et d'oxyde, on n'a rien, tandis que le sous-sel est décomposé en donnant l'ammonium correspondant; on s'arrange pour transformer l'ammonium en amidure et on fait ensuite un essai au nitromètre permettant de doser l'hydrure, puisque l'amidure se dissout dans HCl étendu sans aucun dégagement gazeux.

Le mode opératoire est le suivant:

On prend environ 1 gr. de produit finement et rapidement pulvérisé; on le met dans un tube en U à robinets rodés; on refroidit alors le tube et on y fait arriver un courant de NH^3 bien sec.

L'ammoniac réagit d'abord sur le sel en excès en donnant par exemple, dans le cas du chlorure de baryum, la combinaison BaCl^2 , 8 NH^3 ; puis si l'on refroidit encore on voit le produit devenir mordoré, ce qui indique la formation de baryum ammonium:

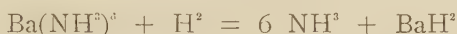


Il y a deux cas à distinguer : si l'on veut se borner à faire un essai qualitatif, on refroidit vers -50° ; l'ammoniac se condense et donne un liquide dont la teinte bleue caractéristique est l'indice de la présence d'un sous-sel.

Si l'on fait un essai quantitatif, il faut prendre des précautions spéciales. Il faut avoir soin de ne pas descendre au-dessous de -30° , parce que, comme nous l'avons déjà fait voir dans une étude des amidures, on a dans ces conditions :



mais H^2 à l'état naissant réagit sur l'ammonium restant suivant :

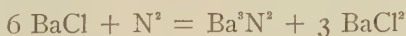


On sait que, notamment dans la préparation de l'amidure de strontium (1), on arrive à avoir 30 % d'hydrure, tandis que si l'on ne descend pas en-dessous de -30° , cette teneur tombe à 2 % et peut même devenir nulle.

En appliquant la méthode aux chlorures et iodures de baryum, strontium et calcium, nous avons trouvé des teneurs en hydrure variant de 2,4 à 4,70 %, ces teneurs s'expliquant par la difficulté d'avoir des sels parfaitement anhydres, surtout lorsqu'ils sont aussi déliquescents que les iodures alcalino-terreux.

Un autre procédé, permettent de différencier les sous-sels d'un mélange d'hydrure et d'oxyde, consiste à les placer dans un tube plein d'hydrogène ou d'azote sec et de constater l'absorption du gaz par chauffage.

Les réactions qui se passent sont les suivantes :



(1) Annales de Physique et de Chimie, t. XX, p. 1, 1923.

Des échantillons de sous-chlorures de baryum et de strontium, traités dans ces conditions, et sur lesquels on a fait le dosage au nitromètre avant et après, ont donné les résultats ci-dessous: L'absorption de l'hydrogène commence à 300° et devient rapide vers 500°; on maintient la température environ une demi-heure à 600° et l'absorption est terminée.

1° *Sous-chlorure de baryum.* — Volume dégagé par un gramme avant traitement par H^2 : 35.1 c. c. correspondant à 56.0 % de sous-sel.

Volume dégagé par un gramme après action de H^2 : 67.9 c. c. alors que théoriquement le volume dégagé serait le double, soit 70.2 c. c. si l'on néglige la faible augmentation de poids due à H^2 fixé.

2° *Sous-chlorure de strontium.* — Volume dégagé par un gramme avant traitement: 19.2 c. c. correspondant à 21.0 % de sous-sel.

Après traitement, 1 gr. dégage 35.6 c. c. au lieu de 38.4 c. c.

Ces chiffres montrent nettement l'existence des sous-sels, les écarts entre les chiffres théoriques et les nombres trouvés s'expliquent par ce fait que les sous-sels contiennent toujours un peu d'hydrure et aussi parce que la transformation des dernières traces de sous-sel en hydrure est difficile.

Avec l'azote, nous nous sommes bornés à des essais qualitatifs, car son absorption est très lente, comme nous l'avons montré, M. Guntz et moi, dans un récent mémoire (*loc. cit.*).

Nous avons constaté une absorption vers 400° et, dans le produit obtenu, nous avons caractérisé l'azoture par la formation de NH^3 sous l'action de l'eau et des acides étendus.

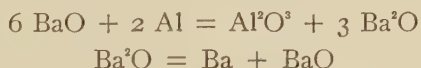
ACTION DU BARYUM ET DU STRONTIUM SUR LEURS OXYDES ET LEURS SULFURES

Action du baryum sur son oxyde et son sulfure

1° *Action du baryum sur son oxyde.* — Poids de baryum : 3 gr. 39; Poids de baryte : 3 gr. 5.

On chauffe une heure à 1.150°; pression de l'argon, 72 %_m de mercure.

La nacelle contient un produit rouge brun fondu, qui, pulvérisé, prend une coloration violette. Il est vraisemblable que ce composé se forme comme intermédiaire dans la préparation du baryum suivant les réactions :



Pourtant, dans cette préparation, le produit qui se trouve dans le tube de fer ne fond jamais, quoique la température atteigne 1.350-1.375° : cela tient sans doute à ce que le sous-oxyde formé est intimement mêlé à l'alumine ou plutôt à l'aluminate de baryte, infusible dans ces conditions. Pour l'analyse, on ne peut faire que l'essai au nitromètre et le dosage du métal ; le dosage de l'alcalinité est beaucoup trop imprécis à cause de la trop faible différence de poids entre 2 BaO et Ba²O ; une erreur de 0,1 c. c. de HCl N/5 peut amener une erreur de 10 % dans la teneur en Ba²O du produit.

ANALYSE

1° Essai au nitromètre: Ba^2O %, 78.4.

2° Dosage de Ba: Ba %, 93.54,

d'où Ba^2O %, 76.9.

Moyenne: 77.65.

2° *Action du baryum sur son sulfure.* — Poids de baryum: 4 gr. 85; Poids de sulfure: 5 gr. 60.

Chauffage une heure à 1.150° ; pression de l'argon, 70 %_m. Le produit est fondu et d'aspect identique à celui des autres sous-sels, il ne reste que très peu de baryum libre dans la nacelle; le produit s'en détache difficilement; pourtant nous n'y avons pas constaté la présence de fer (en sulfure).

Le dosage de l'hydrogène dégagé est fait sur la cuve à mercure.

On en fait passer un poids connu dans un tube contenant HCl dilué; l'attaque se produit avec dégagement de H^2 et H^2S ; on fait ensuite passer un fragment de KOH qui neutralise HCl en excès et absorbe H^2S , on mesure l'hydrogène restant, d'où l'on déduit la teneur en sous-sel d'après la réaction:



ANALYSE

1° Essai au nitromètre: Ba^2S %, 77.2.

2° Dosage du baryum: Ba %, 87.4,

d'où Ba^2S %, 76.2.

Moyenne: 76.7.

Action du strontium sur son oxyde et son sulfure

1° *Action du strontium sur son oxyde.* — Poids de strontium: 5 gr. 08; Poids de strontiane: 6 gr. 5.

On chauffe à 1.150° pendant trente minutes; la pression de l'argon est de 68 $\%_m$ de mercure.

Dans ces conditions, l'excès de strontium s'est en partie volatilisé; on n'en retrouve que très peu dans le fond de la nacelle; mais le tube de porcelaine est recouvert dans les parties froides de strontium en poudre impalpable et presque spontanément inflammable à l'air.

Le sous-oxyde est semi-fondu et exempt de métal libre, si on le regarde à l'œil nu ou au microscope.

ANALYSE

1° Essai au nitromètre: Sr^2O %, 71.0.

2° Dosage du strontium: Sr %, 90.06,
d'où Sr^2O %, 72.4.

Moyenne: 71,7.

2° *Action du strontium sur son sulfure.* — Poids de strontium: 3 gr. 7; Poids de sulfure: 4 gr. 08.

Chauffage, 30 minutes à 1.100° ; pression de l'argon, 70 $\%_m$ de mercure.

Produit sensiblement identique à celui obtenu dans l'action de Sr sur SrO ; il ne présente pas une fusion nette comme les composés correspondants de baryum.

L'excès de strontium a distillé sur les parois froides du tube de porcelaine.

L'analyse pour le dosage de l'hydrogène se fait comme pour le sous-sulfure de baryum.

ANALYSE

1° Essai au nitromètre: Sr^2S %, 66.35.

2° Dosage du strontium: Sr %, 78.91,
d'où Sr^2S %: 65.15.

Moyenne: 65.70.

Nous voyons qu'ici nous ne pouvons tirer de conclusions bien certaines. On remarque toutefois que la proportion de sous-sel est fortement augmentée pour le strontium.

Donc, dans le cas de la deuxième famille des métalloïdes, ni le métal, ni l'élément qui lui est combiné ne semblent différer beaucoup l'un de l'autre ; la teneur moyenne en sous-sel se maintient aux environs de 70 %.

TROISIÈME PARTIE

DÉTERMINATIONS CALORIMÉTRIQUES

DÉTERMINATIONS CALORIMÉTRIQUES

L'étude de la chaleur de formation de quelques-uns de ces sous-sels doit nous permettre de savoir si l'on a réellement combinaison ou solution solide. En effet, dans ce dernier cas, on a des chaleurs de formation relativement faibles, en général inférieures à 5 calories. Les chiffres que nous donnons ci-dessous permettent d'affirmer l'existence de véritables combinaisons.

Nous avons opéré sur les sous-chlorures et les sous-oxydes que nous avons dissous dans HCl 2 N/5 en tenant compte dans chaque cas de la densité et de la chaleur spécifique de la solution; nous les avons admises égales respectivement à 1.007 et 0.976 d'après les formules de Marignac et de Thomsen. Nous admettons que la valeur en eau du centimètre cube ne varie pas par dissolution du produit.

Nous nous sommes servis d'un calorimètre en platine de 600 c. c.; la dissolution se fait dans 500 c. c. de HCl. On peut projeter le produit directement dans l'acide étendu sans prendre de précautions spéciales pour le dégagement de l'hydrogène à cause de la lenteur assez grande de la dissolution; il est même nécessaire, dans certains cas, de l'activer, soit en pulvérisant le sous-sel au préalable, soit en l'écrasant dans la solution au moyen d'un écraseur en platine.

Après chaque détermination, on dose dans le liquide calorimétrique l'acidité restante, ce qui permet d'avoir l'alcalinité

du produit, et le métal à l'état de BaSO_4 ou de SrCO_3 ; grâce à ces dosages, on peut déterminer la teneur en sous-sel de l'échantillon employé, celle-ci pouvant varier de 2 à 3 % d'un fragment à l'autre.

Nous avons mesuré à part la chaleur de dissolution de BaCl^2 et de SrCl^2 anhydres dans HCl à la même concentration; nous les avons trouvées égales respectivement à + 0.96 et + 10.42 calories.

Comme contrôle, nous avons dissous BaCl^2 anhydre dans l'eau; nous avons trouvé 1.92 cal. à la température de 15° . Berthelot, pour la même chaleur de dissolution, a donné exactement le même chiffre à 15° et pour une même dilution.

Pour SrO et BaO , nous avons admis les chiffres donnés par M. de Forcrand (C. R. 146-217 et 147-165). En retranchant les calories dégagées par la dissolution du chlorure ou de l'oxyde coexistant avec le sous-sel, on obtient facilement la chaleur de dissolution dans HCl étendu d'une molécule de sous-sel. Exemple:

Détermination n° 2 relative au sous-chlorure de strontium.

L'analyse a donné: SrCl : 25.1 % et SrCl^2 : 74.9 %; 0 gr. 7.158 de ce mélange a dégagé, par dissolution dans HCl 2 N/5, + 0.127 cal., soit, pour 1 gr. de ce mélange, + 0.1774 cal.; or 1 gr. de SrCl^2 dégage en se dissolvant dans HCl étendu + 0.0657 cal., soit, pour 0 gr. 749, + 0.0492 cal.

Il reste 0.1774 — 0.0492, soit + 0.1282 cal. pour la chaleur de dissolution de 0 gr. 251 de SrCl dans HCl étendu, ce qui donne, pour 1 gr. de SrCl , + 0.511 cal.

C'est le chiffre qui est indiqué dans la troisième colonne. Pour toutes les autres déterminations, on a procédé de la même façon. La température moyenne de dissolution a été de 15° dans tous les cas.

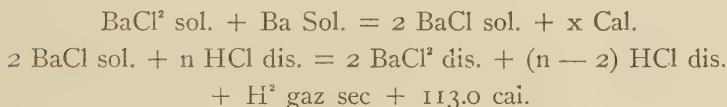
I. - Chaleur de formation du sous-chlorure de baryum

Poids de substance	CaL.	1 g. de BaCl	2 BaCl
1.1732	0.234	0.325	112.38
1.0627	0.2215	0.328	113.42

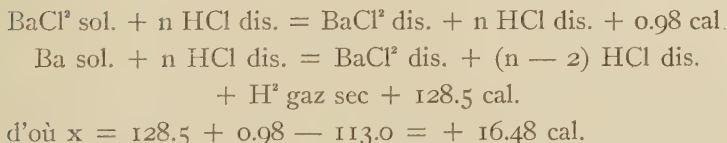
Moyenne: + 112.9 calories.

Température de dissolution: 15°; en faisant la correction relative à l'hydrogène dégagé supposé sec, on a + 113.0 cal. On arrive à la chaleur de formation de BaCl au moyen des deux cycles suivants:

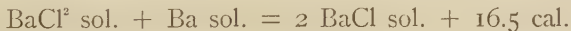
Premier cycle



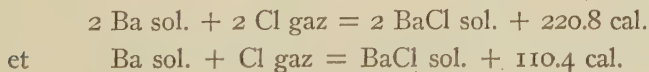
Deuxième cycle



On tire de l'équation suivante la chaleur de formation de BaCl à partir de Ba solide et de Cl gaz.



La chaleur de formation de BaCl² sol. à partir de Ba sol. et Cl² gaz étant + 204.3 cal. d'après nos déterminations antérieures, on a:



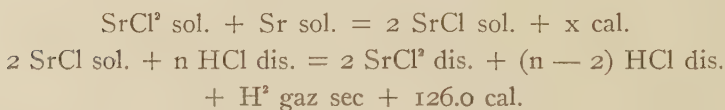
II. - Chaleur de formation du sous-chlorure de strontium

Poids de substance	Cal.	1 g. de SrCl	2 SrCl
0.6309	0.1123	0.512	126.05
0.7158	0.127	0.511	125.80

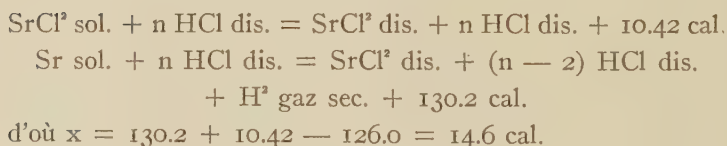
Moyenne: + 125.9 cal.; température moyenne de dissolution, 15°: en faisant la correction relative à l'hydrogène dégagé supposé sec, on a + 126.0 cal.

Cycles employés:

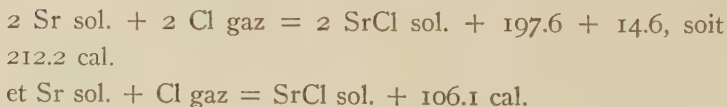
Premier cycle



Deuxième cycle



On tire de cela:



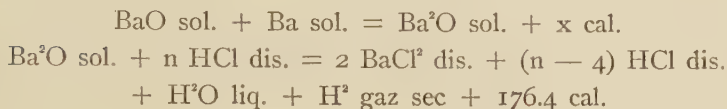
III. - Chaleur de formation du sous-oyde de baryum

Poids de substance	Cal.	1 g. de Ba ² O	Ba ² O
1.4989	0.7463	0.6069	176.0
1.0650	0.5537	0.6048	176.5

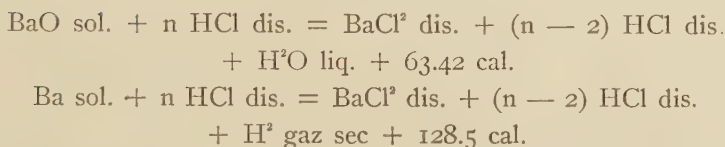
Moyenne: + 176.25 cal.; et, en supposant H² sec + 176.4 cal. pour une température moyenne de dissolution de 15°5.

Les cycles employés pour obtenir la chaleur de formation sont les suivants :

Premier cycle



Deuxième cycle



d'où $x = 128.5 + 63.4 - 176.4 = 15.5 \text{ cal.}$

ce qui donne, pour la chaleur de formation de Ba^2O :

$\text{Ba}^2 \text{ sol.} + \text{O gaz} = \text{Ba}^2\text{O sol.} + 134.0 + 15.5$
soit 149.5 cal.

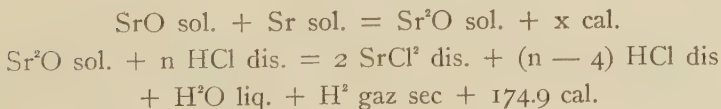
IV. - Chaleur de formation du sous-oxyde de strontium

Poids de substance	Cal.	1 g. de Sr^2O	Sr^2O
1.4234	1.151	0.9115	174.28
0.8922	0.7322	0.9165	175.23

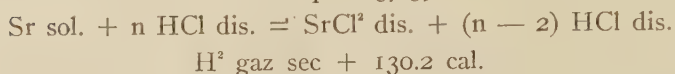
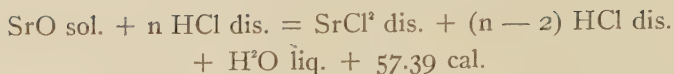
Moyenne : 174.75.

Température de dissolution : 15° : après la correction relative à l'hydrogène supposé sec : + 174.9 cal.

Premier cycle

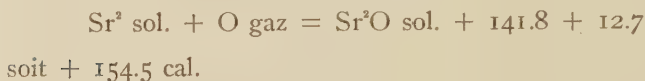


Deuxième cycle



$$\text{d'où } x = 130.2 + 57.39 - 174.9 = 127 \text{ cal.}$$

Chaleur de formation à partir des éléments :



Conclusions relatives à ces déterminations.

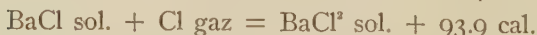
Ces essais nous montrent :

1° Que la réaction du baryum ou du strontium sur leurs sels est exothermique et égale dans le cas des chlorures et des oxydes à 15 calories environ. Elle est plus grande pour les composés du baryum que pour ceux du strontium, ce qui concorde avec la plus grande stabilité des premiers.

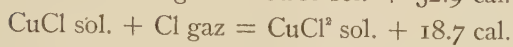
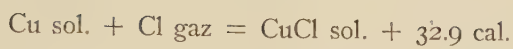
Il est vraisemblable, pour la même raison, que la chaleur de réaction des métaux sur leurs iodures doit être plus grande que la chaleur de réaction sur leurs chlorures.

2° Puisque la réaction de Ba sur un de ses sels est exothermique, la chaleur dégagée dans l'action du premier atome de chlore sur le métal sera notablement supérieure à celle dégagée par le deuxième atome.

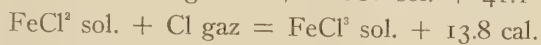
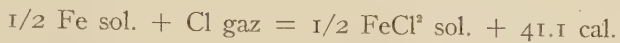
On a :



Ceci est parfaitement d'accord avec les données thermochimiques relatives aux métaux polyvalents ; c'est ainsi que l'on a :



et pour le fer :



QUATRIÈME PARTIE

A la suite des essais tentés par Wöhler et Rodewald (Zeitschr. f. Anorg. Ch. 1909, 61, p. 54) pour obtenir des sous-sels de calcium, en trempant le produit de l'action du calcium sur l'une de ses combinaisons avec les halogènes, nous avons pensé obtenir des sous-sels purs, et notamment ceux de baryum, en opérant dans les mêmes conditions.

Pour ces essais, nous avons employé des creusets en fer avec un bouchon également en fer, vissé ou s'ajustant à frottement dur sur le creuset. La principale difficulté est d'avoir des creusets bien étanches ; ceci est une condition *sine qua non* pour plusieurs raisons :

1° Pour que le métal porté à haute température ne distille pas au dehors.

2° Pour que, lors de la trempe dans l'eau, elle ne rentre pas dans le creuset où existe le vide, et où, au contact du sous-sel fondu, elle peut provoquer une explosion.

En employant un creuset en fer analogue à celui utilisé par Wöhler et Rodewald, c'est-à-dire avec une pièce de fermeture cône obturant l'ouverture à la façon d'un pointeau, nous sommes arrivés à une étanchéité à peu près satisfaisante.

On met dans le creuset, d'abord le chlorure, puis le métal ; celui-ci, plus dense, se rassemble, lorsqu'il fond, dans le bas du creuset et est obligé pour cela de filtrer à travers le chlorure, ce qui donne un contact plus intime.

On chauffe dans un bain de chlorure de calcium fondu, ou mieux, dans un mélange fusible vers 850° de chlorure de baryum et de fluorure de calcium; on y maintient le creuset environ deux heures, à la température de 1.050 à 1.100° .

On saisit alors le creuset au moyen d'une pince en fer et on le plonge brusquement dans l'eau froide, en agitant fortement, pour éviter la caléfaction: des essais de trempe dans CO^2 solide ou dans l'acétone refroidie à -60° par de la neige carbonique, nous ont donné de mauvais résultats à cause de la gaine gazeuse qui entoure le creuset et le protège contre le refroidissement.

Dans la trempe à l'eau, on risque d'avoir une rentrée suivie d'une explosion, comme cela nous est arrivé à deux reprises. Nous nous sommes arrêtés, en définitive, soit à la trempe au bain d'alliage fusible à 100° , soit dans un jet violent de CO^2 ou d'azote se détendant d'une bombe. Dans ces conditions, on atteint, en moins d'une minute, la température de 250° suffisante pour maintenir l'équilibre obtenu à haute température.

Voici les analyses de deux échantillons préparés dans ces conditions, l'un dans l'action du baryum sur chlorure, l'autre dans celle du strontium, aussi sur son chlorure.

1° *Action du baryum sur son chlorure.* — Poids de baryum: 8 gr. 4; Poids de chlorure: 10 gr. 7 (poids théorique: 12 gr.).

On chauffe à 1.100° pendant trois heures: trempe dans un courant de CO^2 ; refroidissement complet en 5 minutes.

ANALYSE DU PRODUIT

L'alcalinité correspond à 57.6 % de BaCl .

L'essai au nitromètre a donné 62.0 %, à cause d'une petite quantité de baryum restant adhérente aux parois du creuset

et mélangée au sous-sel. Un rapide examen microscopique nous a permis de constater l'absence de baryum réparti uniformément dans la masse.

2° *Action du strontium sur son chlorure.* — Poids de strontium: 4 gr. 7; Poids de chlorure de strontium: 7 gr. 7 (poids théorique: 8 gr. 5.).

On chauffe deux heures à 1.050°, puis une demi-heure à 1.100°; finalement on trempe dans un violent courant d'azote: à l'ouverture, on constate qu'une forte proportion de strontium, rassemblée dans le fond du creuset, n'a pas réagi; après un temps de chauffe aussi long et des agitations répétées, on peut supposer que l'équilibre est établi. L'analyse ci-dessous montre qu'il n'y a qu'une faible augmentation de la quantité de sous-sel formé.

ANALYSE

Alcalinité: SrCl %, 22.2.

Essai au nitromètre: SrCl %, 25.5.

Moyenne: 23.3, au lieu de 20 % obtenus par chauffage et refroidissement lent dans l'argon.

Pensant arriver à l'équilibre, c'est-à-dire à une teneur plus grande en sous-sel, en laissant le métal plus longtemps en présence de son chlorure, nous avons tenté des expériences qui ont duré 6 heures. Dans l'une d'elles, le creuset est resté 5 heures à 1.050-1.100° et une heure à 1.150°, puis a été trempé dans un violent courant de CO².

L'analyse nous a donné:

Alcalinité: SrCl %, 24.3.

Essai au nitromètre: SrCl %, 24.95.

Moyenne: 24.6 %.

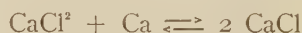
Nous n'avons pas poursuivi plus avant ces essais dans ces conditions; les résultats obtenus nous semblant suffisamment concluants, et aussi à cause des difficultés de la technique.

En effet, vers 1.100°, les sels qui servent de bain fument très abondamment en dégageant de l'acide chlorhydrique; en outre ils attaquent très souvent les creusets de terre qui se brisent quelquefois au cours d'une opération.

Ensuite, le sel dans lequel on chauffe le creuset, forme souvent un joint hermétique qui en empêche l'ouverture. Enfin, il est très difficile de détacher le sous-sel fondu, qui adhère fortement aux parois du creuset; on est obligé d'employer le ciseau et, dans cette opération, une partie du produit se pulvérise et s'altère notablement; on peut faire l'analyse seulement sur quelques gros fragments, lorsque l'on peut en détacher.

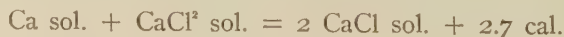
Nous avons essayé d'expliquer pourquoi la trempe n'augmente pas la teneur en sous-sel.

D'après Wöhler et Rodewald, on a l'équilibre suivant :



équilibre, qui, d'après ces auteurs, se déplacerait de gauche à droite par une élévation de température.

Pour pouvoir comparer d'un point de vue thermochimique, le calcium avec les deux autres métaux, nous avons mesuré la chaleur de dissolution de CaCl dans HCl étendu. Deux essais concordants sur un échantillon de sous-sel contenant 8.2 % de CaCl nous ont donné, toutes corrections faites, + 0.956 cal. pour la chaleur de dissolution de 1 gr. de CaCl dans HCl 2 N/5, soit pour 2 CaCl, c'est-à-dire 151 grammes, + 144.5 calories; ce chiffre donne, en se servant des mêmes cycles que pour le baryum et pour le strontium :



On se rend compte aussitôt de l'écart considérable, à ce point de vue, entre le calcium et les deux autres métaux.

La réaction du calcium sur son chlorure étant très peu exothermique à la température ordinaire, devient sans doute endothermique vers 1.000° et la loi du déplacement de l'équilibre permet d'expliquer la plus grande quantité de CaCl_2 , et cela d'autant plus que la température est plus élevée.

Pour le baryum et le strontium, au contraire, pour lesquels cette réduction dégage 16,5 et 14,6 calories à la température ordinaire, elle est, ou beaucoup plus faiblement endothermique que celle du calcium, ou peut-être encore exothermique aux températures élevées et la même loi de déplacement de l'équilibre permet encore de voir pourquoi on n'augmente pas la teneur en sous-sel.

Catalyse de la réaction par les métaux

Au cours de ces essais, nous avons introduit involontairement du cuivre dans nos creusets, lors de l'action du strontium sur son chlorure. Nous avons constaté cette fois là une teneur en sous-sel beaucoup plus élevée que dans les autres essais. Nous avons alors recommencé nos expériences dans l'argon et nous sommes arrivés à des résultats suffisamment intéressants pour être signalés.

C'est ainsi que nous avons obtenu, dans l'action du strontium sur son chlorure, 46 à 48 % de sous-chlorure au lieu de 20 % environ sans catalyseur.

Des essais, tentés sur le baryum et son chlorure, nous ont donné 89,8 % de sous-sel, au lieu de 56 % lorsqu'il n'y a pas de catalyseur.

Nous avons appliqué la méthode au calcium et à son chlo-

rure, mais l'action semble moins efficace que pour les deux autres métaux; la teneur en sous-sel passe seulement de 8.2 % à 13.8 %.

Le cuivre joue bien dans cette réaction le rôle de catalyseur, puisque des essais tentés avec des quantités croissantes (jusqu'à 10 % du poids total) n'ont pas donné des teneurs en sous-sel différentes.

Tous ces essais, ainsi que les suivants, ont été faits en employant 0 gr. 2 de catalyseur environ; le chauffage s'est toujours fait dans les mêmes conditions, c'est-à-dire une durée de 20 à 30 minutes à 1.000°, sous une pression d'argon de 60 à 65 %_m de mercure.

Nous avons recherché comment se faisait la répartition du cuivre dans la masse; nous n'en avons trouvé que de très faibles quantités dans le sous-sel fondu; la majeure partie se trouve dans le métal qui n'a pas réagi. Il en existe pourtant à l'état constant dans le sous-sel; quand on le traite par l'eau, il précipite sous forme de petits flocons noirs ou bruns, sans doute formés d'un mélange d'oxyde et d'oxydure.

Quant à celui contenu dans le métal, il doit y exister à l'état de combinaison, car le traitement par l'eau de l'alliage brillant donne de la baryte hydratée et de l'oxyde de cuivre noir; la même chose a lieu dans le cas du strontium et du calcium.

C'est sans doute grâce aux traces qui existent dans le sous-sel que se produit le phénomène de catalyse; une explication peut en être fournie par le fait que le cuivre donne 2 chlorures stables; on aurait les réactions successives:



Nous avons pensé que, puisque le cuivre augmentait considérablement la teneur en sous-chlorure, il en serait de même pour le sous-iodure et que, par exemple, pour la baryum on pourrait avoir 100 % de sous-iodure.

Des essais tentés dans ce sens nous ont donné des résultats exactement contraires de ce que nous avions prévu.

Le cuivre *diminue* la teneur en sous-iodure. C'est ainsi que, dans l'action du baryum sur son iodure, nous obtenons seulement 57.9 % de sous-sel, alors que sans cuivre, on en a 71.8. Avec l'iodure de strontium, on constate le même phénomène on obtient 15.9 % seulement de sous-iodure, au lieu de 35.15.

Nous croyons avoir trouvé une explication de cette anomalie dans le fait de la faible stabilité de CuI^2 vis-à-vis de celle de CuCl^2 ; le premier en effet n'existe qu'en solution étendue et n'a pas été isolé à l'état solide.

L'absence de deux stades d'ioduration expliquerait bien que le cuivre n'augmente pas la teneur en sous-sels, mais ne permet pas d'expliquer la catalyse négative; nous avons recommencé ces expériences, mais nous sommes toujours arrivés aux mêmes résultats.

Nous avons essayé aussi l'action du cuivre sur la formation des sous-bromures; on pouvait prévoir *a priori* qu'elle serait intermédiaire entre son action sur les chlorures et celle sur les iodures; il en est bien ainsi, mais le sous-bromure ayant plus de ressemblance avec le sous-iodure qu'avec le sous-chlorure, l'action du cuivre est, dans ce cas encore, retardatrice.

C'est ainsi que, dans une expérience où l'on a fait réagir du strontium sur son bromure, on a obtenu 23 % de sous-sel au lieu de 31.0 dans les conditions normales.

Nous avons enfin remplacé le cuivre par l'argent; dans ces conditions, la teneur en sous-chlorure augmente un peu;

elle passe de 20.0 % à 28.8 pour le sous-sel de strontium.

Par contre, avec les iodures, l'action de l'argent abaisse considérablement la teneur en sous-sel; l'action du baryum sur son iodure a donné 30.3 % de sous-sel au lieu de 71.8; celle du strontium sur son iodure 13.2 % seulement, au lieu de 35.15 dans les conditions normales.

Pour ces expériences encore, nous ne pouvons donner aucune interprétation; évidemment, la stabilité des sous-sels d'argent (s'ils existent) doit être assez faible dans ces conditions, mais elle n'explique pas la catalyse négative.

CINQUIÈME PARTIE

ESSAIS D'ÉLECTROLYSE DES CHLORURES
DE BARYUM ET DE STRONTIUM

ESSAIS D'ÉLECTROLYSE DES CHLORURES DE BARYUM ET DE STRONTIUM

Après avoir étudié les conditions de formation des sous-sels de baryum et de strontium, il nous a semblé bon d'essayer la préparation de ces métaux par électrolyse.

Comme nous l'avons déjà dit dans l'introduction, des essais ont déjà été faits dans ce sens par Bunsen, Mathiessen, von Lengyel, Borchers et Stockem et Limb.

De toutes ces expériences, il ressort que si Mathiessen, puis ensuite Borchers et Stockem ont pu préparer quelques globules de strontium, les autres auteurs ont franchement échoué dans leurs tentatives de préparation du baryum et du strontium.

Tous ont opéré, soit sur les chlorures purs, soit avec des mélanges de fluorures comme l'a fait Limb, soit encore comme Mathiessen, avec un mélange de SrCl^2 et NH^4Cl .

Mais, dans tous les cas, ils ont opérés avec des sels *fondus*.

Dans ces conditions, il est difficile d'empêcher le métal éventuellement formé de réagir sur le sel qui l'environne.

On se heurte d'ailleurs à des difficultés d'un autre genre, que nous signalerons plus loin.

Les essais suivants sont basés sur le fait que les chlorures de baryum et de strontium, qui ne sont pas conducteurs de l'électricité à froid, le deviennent à une température que nous n'avons pas mesurée exactement, mais qui est comprise entre 550 et 600°.

Le passage du courant donne un dégagement de chlore à l'anode. On pouvait donc penser *a priori* qu'il se formerait du métal à la cathode et qu'il resterait isolé, ne réagissant pas sur le chlorure solide.

Le dispositif expérimental est le suivant: nous utilisons comme récipients des creusets de magnésie ferrugineuse de 8 $\frac{m}{m}$ d'épaisseur, 10 $\frac{m}{m}$ de haut et 3 $\frac{m}{m}$ de diamètre intérieur. Le fond est percé, à la mèche, d'un trou de 4 $\frac{m}{m}$ permettant, à frottement dur, le passage d'une tige de fer se terminant par une pointe très effilée, pour pouvoir augmenter la densité de courant à la cathode.

On fond, au chalumeau, le chlorure et on le coule rapidement dans le creuset, chauffé au préalable, pour éviter le refroidissement trop rapide du sel; on y plonge alors, à une profondeur de 4 $\frac{m}{m}$, une tige de graphite servant d'anode et on établit le courant. Le dégagement de chlore à l'anode est assez irrégulier; l'intensité doit varier dans de faibles limites: en effet, si elle est trop forte, l'effet Joule est trop considérable et le sel fond, tout au moins entre les deux électrodes; si elle est trop faible, l'effet Joule n'est plus suffisant; le sel se refroidit trop et le courant ne passe plus. Une intensité de trois à cinq ampères sous 15 volts nous a donné de bons résultats et nous avons pu marcher 3 heures de suite, sous ce régime, de façon satisfaisante.

Nous avons constaté qu'il faut, au début, un voltage assez élevé (environ 45 volts) pour avoir une intensité de 3.5 ampères; ce voltage baisse d'ailleurs assez rapidement à 12-15 volts et se maintient à peu près constant pendant toute la durée de l'expérience.

Au bout d'une heure ou deux de fonctionnement, on arrête le courant et l'on laisse refroidir dans un siccateur où on fait

le vide. On retire l'anode en graphite en la cassant au besoin ; le chlorure se détache d'un bloc, parce qu'il n'adhère pas au creuset de magnésie, et aussi parce qu'il éprouve une forte contraction en se solidifiant. Si on casse ce bloc de chlorure avec précautions, on constate qu'il est formé de deux parties :

1° Une zone annulaire et extérieure, la plus importante constituée par le sel primitif ;

2° Une partie interne, soit cylindrique, soit renflée en son milieu en forme de fuseau, qui part de l'extrémité de la cathode et qui va parfois jusqu'à l'anode.

Cette zone est de couleur plus foncée que le sel ; elle dégage de l'hydrogène au contact de l'eau et des acides étendus ; dans l'eau, elle donne une solution alcaline qui se carbonate à l'air ; elle colore l'ammoniac liquide en bleu. Regardée à l'œil nu ou au microscope, elle paraît cristalline et homogène ; nous avons répété une douzaine de fois cette expérience en diminuant le plus possible la surface de la cathode pour y augmenter la densité de courant ; jamais nous n'avons pu déceler le moindre globule métallique.

Quant à la composition de cette partie centrale, nous l'avons déterminée par l'essai au nitromètre et le dosage de l'alcalinité ; nous avons eu au maximum 11 % de sous-sel ; dans la plupart des cas, cette teneur tombe de 5 à 8 % tant pour le chlorure de baryum que pour celui de strontium.

Si on essaye de poursuivre plus longtemps l'opération, la zone de sous-chlorure s'étend latéralement, mais la teneur en sous-sel n'augmente pas. Au bout de deux ou trois opérations, ou même après une seule, si on la prolonge trop longtemps, le creuset de magnésie se brise et n'est plus utilisable. Devant le peu de succès de cette méthode, nous sommes revenus à l'électrolyse des chlorures fondus.

Nous avons d'abord essayé le creuset de cuivre refroidi utilisé par Muthmann pour la préparation des métaux des terres rares et notamment du cérium, par électrolyse de leurs chlorures fondus (Lieb. Ann., t. 320, p. 231-268), mais le point de fusion trop élevé des chlorures de baryum et de strontium n'en permet pas l'emploi; lorsqu'on y verse des sels fondus au préalable, ils se solidifient immédiatement au contact des électrodes, empêchant le passage du courant.

Nous avons utilisé des creusets de quartz ou de porcelaine. Ces récipients ne peuvent servir qu'une fois, car ils se brisent presque toujours au refroidissement, même si l'on coule au préalable le chlorure fondu.

On fond le sel au chalumeau à gaz et oxygène, ce qui permet d'abréger l'opération. Nous avons essayé plusieurs dispositifs.

L'anode est toujours constituée par un bâton carré de graphite de 1 $\frac{m}{m}$ de côté. Ce graphite, très pur, nous a déjà servi à la préparation du lithium par électrolyse. Calciné au moufle, il laisse très peu de cendres (moins de 1 %).

La cathode est faite d'une tige cylindrique en fer de 8 $\frac{m}{m}$ de diamètre, dont l'extrémité est effilée pour augmenter la densité de courant. Pour empêcher le métal éventuellement formé de diffuser dans le bain, nous avons entouré la cathode, soit d'un tube de porcelaine ou d'alumine protégé intérieurement par une tôle de nickel pour éviter l'attaque par le métal, soit d'un creuset de magnésie renversé et percé d'un trou dans le fond, permettant le passage de la cathode.

Dans toutes nos expériences, nous nous sommes heurtés à une difficulté qui nous avait déjà arrêtés lors de la préparation du lithium. Au cours de celle-ci, lorsque l'on électrolyse le mélange eutectique $\text{LiCl} + \text{KCl}$, la température du bain

fondue dépasse rarement 450° (Point de fusion de l'eutectique: 360°). En cherchant à préparer récemment du lithium pur, exempt de potassium, nous fûmes amenés à électrolyser soit LiBr fondu, soit un mélange de LiCl + LiBr. Dans ces conditions, la température du bain atteint facilement 550 ou 600° ; on remarque régulièrement, qu'au bout de 15 à 20 minutes, surtout si la température dépasse 600° , l'anode de graphite se recouvre d'une couche résistante qui s'oppose au passage du courant; il est alors nécessaire de prendre une nouvelle anode; on peut la régénérer soit par action de l'eau, soit par un simple grattage au couteau. Ce fait a déjà été constaté lors de l'électrolyse de la soude fondue; au bout de 10 heures environ, les anodes de graphite devenaient impropres à l'électrolyse; on y remédiait en les changeant toutes les deux heures.

D'après certains auteurs, notamment Arndt et Wilner (D. Ch. Gesellsch., 1907, 40, p. 3025 à 3029), ce fait serait dû à un dépôt de traces de silice sur les charbons. L'enduit très faible regardé au microscope, n'offre rien de particulier; il forme une couche mince, grisâtre, continue, présentant parfois quelques lamelles cristallines; l'eau à l'ébullition, plus lentement à froid, l'enlève sans la dissoudre. Nous n'avons pu en recueillir que des traces insuffisantes pour l'analyse. Il est d'ailleurs improbable que cette couche soit formée de silice, puisque sa production peut avoir lieu dans la soude fondue.

Le graphite redevient alors apte à électrolyser deux ou trois minutes vers 1.000° , puis l'intensité tombe brusquement presque à zéro. Nous avons pensé que l'addition de fluorure au bain empêcherait la formation de cet enduit s'il était constitué par de la silice. Il se forme encore dans ces conditions

Au cours de ces électrolyses, et pendant la courte période où le courant peut passer, nous n'avons jamais constaté de dégagement de chlore à l'anode dans le cas de BaCl^2 ou de $\text{BaCl}^2 + \text{BaF}^2$. On observe seulement un mouvement continu du sel fondu entre l'anode et la cathode. Le chlorure analysé n'est que très peu alcalin et ne donne lieu, au contact de l'eau, à aucun dégagement gazeux, même aux environs de la cathode.

Pour le strontium, au contraire, on a un dégagement de chlore très net; jamais, toutefois, nous n'avons constaté la présence de métal libre à la cathode, même avec une densité de courant de 200 ampères par cm^2 . Nous y avons trouvé de façon constante un peu de sous-chlorure, mais en quantité très faible, à cause de la durée très réduite du passage du courant. Au cours d'une opération, le tube de porcelaine entourant la cathode s'est brisé et nous avons eu projection de globules fondus, qui ont brûlé à l'air avec une flamme rouge.

En définitive, la préparation du baryum par électrolyse nous semble impossible, celle du strontium très difficile. Par conséquent, la méthode de choix de préparation de ces deux métaux reste celle que nous avons utilisée et qui donne, quoique un peu longue, des rendements très satisfaisants.

CONCLUSIONS

Dans ce travail, nous avons montré :

1° Que l'action du baryum et du strontium sur leurs chlorures, bromures, iodures, fluorures, oxydes et sulfures donnent des sous-sels; nous n'avons pas pu les préparer à l'état pur, mais nous avons observé un fait intéressant : la teneur en sous-sel croît avec le poids atomique du métal et avec le poids atomique de l'élément uni au métal, tout au moins dans la famille des halogènes. Nous avons montré que ces sous-sels n'étaient pas des mélanges de chlorure, d'hydrure et d'oxyde, mais de véritables combinaisons.

2° Que la réaction du baryum et du strontium sur leurs sels se fait avec un dégagement de chaleur suffisant pour exclure l'hypothèse d'une solution solide du métal dans son sel.

3° Que la trempe d'un mélange de métal et de chlorure n'augmente pas la teneur en sous-chlorure; nous en avons donné une explication d'un point de vue thermo-chimique.

4° Que la présence du cuivre et de l'argent augmente la teneur en sous-chlorure, mais diminue la quantité de sous-iodure formé; nous n'avons pas trouvé d'explication de ce phénomène, qui semble purement catalytique.

5° Que l'électrolyse des chlorures fondus ne permet pas d'obtenir le baryum; on peut, semble-t-il obtenir du strontium,

mais très difficilement; enfin que l'action du courant électrique sur les chlorures de baryum et de strontium chauffés à 600°, donne lieu, autour de la cathode, à la production de sous-chlorure de ces métaux; la teneur en sous-sel ne dépasse pas 11 % dans le cas le plus favorable.

Vu et approuvé :

Nancy, le 29 Septembre 1923.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

P. PETIT.

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 2 Octobre 1923

Le Recteur de l'Académie de Nancy,

CH. ADAM,

Membre de l'Institut.

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté :
Les colloïdes et les phénomènes d'adsorption

Vu et approuvé :
Nancy, le 29 Septembre 1923.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
P. PETIT.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Nancy,
Nancy, le 2 Octobre 1923
CH. ADAM,
Membre de l'Institut.

SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS - NANCY
